Die

quantitative Bestimmung

der

Raffinose.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

von einer

Hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

genehmigt.

Von

R. Creydt

aus **Hildesheim** (Hannover).

Hildesheim 1888.

Druck von August Lax.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor

Dr. B. TOLLENS

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0045

Von den in neuerer Zeit aufgefundenen und untersuchten Kohlenhydraten ist es eins, welches in ganz besonderem Masse das allgemeine Interesse erregt hat. Es ist dies die zuerst von Loiseau[1]) 1876 dargestellte Raffinose; die besondere Aufmerksamkeit, welche ihr jetzt zu Theil wird, datirt jedoch erst von ihrer neuerdings 1885 erfolgten Reindarstellung aus Melasse durch Tollens.[2]) Letzterer erkannte zuerst die wichtige Rolle, welche die Raffinose bei der Analyse mancher Füllmassen, Melassen etc. spielt, und untersuchte sie in Gemeinschaft mit Rischbiet[3]) näher.

Zu verwundern ist, dass die Raffinose bis dahin so wenig Beachtung fand, zumal schon lange viele Beobachtungen bekannt waren, welche auf das Vorhandensein eines Stoffes von solchen Eigenschaften, wie sie jetzt an der Raffinose gefunden sind, schliessen liessen. Die an manchen Produkten der Zuckerfabrikation, wie Füllmassen, Melassen und einem in eigenthümlichen spitzen Nadeln krystallisirenden Rohzucker, der unter gewissen Umständen gewonnen war, bemerkte Eigenschaft, auffallend stark die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen, war solch' befremdende Erscheinung.

Verschiedene Chemiker suchten diesem hohen Drehungsvermögen durch Untersuchungen näher zu treten; so wurde von Scheibler[4]) dasselbe durch das Vorhandensein des bekanntlich sehr stark drehenden Dextrins oder Dextrans zu erklären versucht. Es ist ja nun nicht abzustreiten, dass durch Dextran, Arabinose, pektinartige Stoffe etc. eine ähnliche Beeinflussung der specifischen Drehung in Melassen erfolgen kann, jedoch ist das Vorhandensein

---

[1]) Comptes rendus 82, II. 1876, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft IX., 732.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII., S. 26 u. Vereins-Zeitschrift 1885. S. 31.

[3]) Vereins-Zeitschrift 36. B. 1886, S. 211. Verschiedene hier nicht wiederholte Citate finden sich in dieser sowie der unter 2 genannten Abhandlung.

[4]) Vereins-Zeitschrift 1871, S. 324.

dieser Stoffe daselbst meistens auf so geringe Mengen beschränkt, dass die beobachteten Eigenthümlichkeiten nicht hierdurch erklärt werden können. Geahnt wurde freilich schon von Scheibler, dass ein anderes ein ungemein hohes Drehungsvermögen besitzendes Kohlenhydrat bei genannten Erscheinungen eine wichtige Rolle spielen möchte.

In neuerer Zeit haben besonders Reichardt und Bittmann[1]) ausführliche und sorgfältige Untersuchungen über dieses Thema angestellt. Genannte Herren stellten aus einem Rohzucker durch fractionirte Fällung mit Alkohol ein Produkt dar, welches 110° am Soleil-Scheibler'schen Apparate für das Normalgewicht des Zuckers, welches bei reinem Rohrzucker 100° entspricht, anzeigte. Indessen auch Reichardt und Bittmann gelang es nicht, die Raffinose als besonderes Kohlenhydrat zu erkennen und sie zu isoliren; dieselben nahmen vielmehr an, dass vielleicht eine Modification des Rohrzuckers, die unter bestimmten Verhältnissen entstände, und die sie „Pluszucker" nannten, die Ursache der hohen Polarisationen und ferner der Krystallisation des Rohzuckers in spitzen Nädelchen sei.

Wie wir jetzt wissen, ist dieser „Pluszucker" eben die Raffinose, oder, vorsichtiger ausgedrückt, es ist die Raffinose, die zum grössten Theil, ja fast ausschliesslich die Ursache der abnormen hohen Polarisation ist. Das Vorhandensein von Raffinose ist nun nicht bedingt durch Manipulationen der Fabrikationsweise bei Herstellung von Rohrzucker, durch welche z. B. Invertzucker aus Rohrzucker gebildet werden kann, sondern es kommt die Raffinose, wie von Lippmann[2]) nachwies, schon fertig in der Zuckerrübe vor. Durch die Eigenthümlichkeit unserer heutigen Gewinnungsweise des Rohrzuckers einerseits, welche darin besteht, denselben in der Wärme krystallinisch zu erhalten, andererseits durch die Eigenschaft der Raffinose in der Kälte leichter auszukrystallisiren, ist es nun bedingt, dass sie alle Krystallisationsstadien des Rohrzuckers ohne nennenswerthe Mitausscheidung durchläuft und sich so vorzugsweise in Melassen aufgestapelt vorfindet.

So erklärt es sich auch, dass hauptsächlich bei der Weiterverarbeitung dieser Melassen auf reinen Rohrzucker in Strontianit-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII., 1409 u. Vereins-Zeitschrift 1882, S. 764.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII., 3087 u. Deutsche Zucker-Industrie 1885, S. 1645.

Raffinerien und Melasse-Entzuckerungen in den hierbei gewonnenen Abfallsprodukten die Raffinose sich weiter anreichert, und es mögen mancher hohe Reinheitsquotient dieser Füllmassen und manche hohe durch Analyse und Rechnung gefundene Ausbeute an Rohrzucker auf Vorhandensein von Raffinose zurückzuführen sein. Von Werth und Interesse war es nun für das Gebiet der Rohrzuckerfabrikation, das Vorhandensein dieses Körpers in quantitativen Mengen bestimmen zu können.

Scheibler[1]) führt neuerdings ein Verfahren zur Gewinnung der Raffinose aus zuckerhaltigen Gemischen an, und zwar beruht dasselbe auf Bildung der Strontiumbisaccharate beider in der Wärme, wodurch Zucker und Raffinose ausgefällt werden. Nachdem man alsdann diese Verbindungen der beiden Kohlenhydrate von den anderen Verunreinigungen getrennt hat, bildet man nach dem Zersetzen der Bisaccharate durch Kohlensäure und Abfiltriren der in Wasser gelösten beiden Kohlenhydrate vermittelst Strontian das Monosaccharat des Rohrzuckers in der Kälte, welches ausfällt, während die Raffinose in Lösung bleibt und auf geeignete Weise gewonnen werden kann.

Von Lippmann spricht die Ansicht aus, dass diese Idee zu einer quantitativen Bestimmung auszuarbeiten sei; es existiren aber bis jetzt noch keine weiteren Angaben über eine derartige Methode. Versuche, die Raffinose auf optischem Wege, d. h. durch Polarisation vor und nach Inversion zu bestimmen, sind von Pellet und Biard[2]) sowie von F. Wolf[3])[4]) angestellt. Auch ich habe die Aufgabe der quantitativen Bestimmung der Raffinose in ihren Gemengen mit Rohrzucker etc., auf Veranlassung des Herrn Professor Tollens seit mehr als einem Jahre nach genauerem experimentellen Studium der Eigenschaften der Raffinose, und Vergleichung dieser Eigenschaften mit denen des Rohrzuckers zu

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII., S. 1409 u. Vereins-Zeitschrift 1885, S. 840.

[2]) Vereins-Zeitschrift 35, S. 804.

[3]) Kohlrausch's Organ d. Central-Ver. f. Rübenz.-Ind. i. d. Oest.-Ung. Mon. 1886, S. 331.

[4]) Nach einer vor kurzer Zeit veröffentlichten Notiz, Ber. d. d. chem. Ges. XIX., S. 2872, beabsichtigt Scheibler, durch Extraction der Raffinose mit Methylalkohol dieselbe quantitativ zu bestimmen und verspricht, weitere Mittheilungen hierüber zu machen.

lösen versucht. Als Grundlage für die quantitative Bestimmung habe ich einerseits das specifische Drehungsvermögen von Rohrzucker und Raffinose vor und nach der Inversion bestimmt und die so erhaltenen Werthe zu praktisch brauchbaren Formeln combinirt; andrereseits habe ich die Eigenschaft der Raffinose, bei ihrer Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure zu bilden, als Basis für die quantitative Bestimmung der Raffinose angenommen.

Die so erhaltenen Methoden[1]) sind praktisch gut zu verwerthen, und erlaube ich mir, in folgender Arbeit die Resultate meiner Studien vorzulegen.

I.

Polarisations- und Inversions-Methode.

Schon vielfach ist es das Bestreben der Chemiker gewesen, den wahren Zuckergehalt in Gemischen von Rohrzucker mit anderen Substanzen, durch Combination einer directen Polarisation dieser Gemische mit einer zweiten Polarisation, welche nach Inversion derselben unter ganz bestimmten Bedingungen zu unternehmen ist, zu ermitteln.

Schon Clerget[2]) giebt eine Methode an, bei welcher man nach der Formel:

$$(144 - \frac{1}{2}\,T) : 100 = S : Z$$

den wahren Gehalt an Rohrzucker ermitteln kann. Es bedeutet T die Beobachtungstemperatur bei der Inversions-Polarisation, und S ist gleich der Summe der Rechts- und Links-Polarisation vor und nach der Inversion, oder die Polarisationsverminderung.

Tuchschmidt[3]) corrigirte diese Zahlen um ein Geringes und zwar stellte derselbe folgenden Ansatz auf:

$$(144{,}16045 - 0{,}5078\,T) : 100 = S : Z.$$

In Reichardt und Bittmann's[4]) Arbeit: „Bestimmung des Rohrzuckers in Lösungen, welche ausser diesem noch andere

[1]) Eine kurze Beschreibung derselben veröffentlichte ich in der „Deutschen Zucker-Industrie", Jahrg. XIX. No. 17, S. 758; s. a. Ber. d. d. ch. Ges. XX., S. 3115.

[2]) Annales de chemie et de physique III., 26, 175.

[3]) Journal für prakt. Chemie II., 2, 235.

[4]) Vereins-Zeitschrift 1882, S. 764.

optisch active Substanzen enthalten", wenden diese Herren die Clerget'sche Formel als die einfachere wieder an, weil sich dieselbe als hinlänglich genau erwiesen hatte. Dieselben nehmen den auf diese Art gefundenen und berechneten Rohrzuckergehalt als „in der That richtig" an. Zu diesem Schlusse kamen sie nach Versuchen, welche sie bei Gegenwart des optisch stark rechtsdrehenden Dextrins in Rohrzuckerlösungen mit diesen unternommen hatten.

Wie diese Herren bewiesen, verändert sich die ursprüngliche Drehung des Dextrins nicht, wenn dasselbe ihrem Inversionsverfahren unterworfen wird. Es ist demnach die in Rohrzuckerlösungen durch etwa vorhandenes Dextrin hervorgerufene Drehung auch noch nach der Inversion vorhanden und zwar ebenso gross, wie sie vorher war. Da so nur Rohzucker seine Drehung durch die Inversion geändert hat, muss also die Zahl S, die Summe der Rechts- und Links-Polarisation vor und nach der Inversion oder die Polarisationsverminderung ihm entsprechen, und man kann dann den Rohrzuckergehalt nach der Clerget'schen Formel berechnen.

Reichardt und Bittmann kommen zu dem Schlusse: „dass die Inversionsmethode, was bisher nicht bekannt war, in Lösungen, welche ausser Rohrzucker noch andere optisch active Substanzen enthalten, den factischen Gehalt an Rohrzucker in den bekannten Grenzen der Untersuchungsfehler zweifellos quantitativ erkennen lässt". Diese Behauptung ist natürlich etwas weitgehend, denn es giebt auch optisch active Körper in den Rohrzuckerprodukten, die sich verschieden vom Dextrin verhalten und durch das Inversionsverfahren eine wesentlich andere specifische Drehung erhalten, als dieselben bei der directen Polarisation besassen. Sind solche Körper demnach in Rohrzuckerprodukten zugegen, so entspricht die Veränderung der Drehung nach der Inversion nicht allein dem Rohrzucker, sondern diese Körper werden die Polarisationsebene ebenfalls beeinflussen und zwar nicht in derselben Weise als bei der directen Polarisation. Ein solcher Körper, der nach der Inversion eine ganz andere specifische Drehung besitzt als vor derselben, ist nun die Raffinose. Dieses Kohlenhydrat kommt, wie oben angeführt, häufig und in ziemlichen Mengen in Zuckerprodukten vor, und sobald dasselbe vorhanden, kann daher die Reichardt und Bittmann'sche Methode mit Clerget'scher Formel keine richtigen Resultate mehr liefern.

Abgesehen von diesen Schlüssen haben Reichardt und Bittmann vortrefflich gearbeitet, und ich habe ihre Art zu operiren vollständig beibehalten.

Die Art und Weise der Untersuchungsmethode der genannten Herren ist folgende:

26,048 g Substanz werden im 100 cc-Kölbchen in destillirtem Wasser gelöst und hiernach wird bis zur Marke aufgefüllt. Hiervon werden 50 cc mittelst einer Pipette entnommen, im 50/55 cc-Kölbchen mit Klärungsmitteln behandelt und auf 55 cc mit Wasser aufgefüllt. Nachdem man die Lösung filtrirt hat, polarisirt man und vergrössert den Werth der am Apparate abgelesenen Rechtsdrehung um $^1/_{10}$. Man hat so den scheinbaren procentischen Gehalt der Substanz an Rohrzucker durch die directe Polarisation gefunden.

Die im 100 cc Kölbchen restirenden 50 cc Lösung werden nach Zusatz von 5 cc concentrirter Salzsäure (es fehlt hier die nähere Angabe des Procentgehaltes) in einem auf der Temperatur von 67—70 ° C. befindlichen Wasserbade behufs ihrer Inversion 15 Minuten bei dieser Temperatur erhalten.

Nachdem diese Operation beendet ist, wird die so invertirte Lösung rasch in fliessendem Wasser auf eine Temperatur von 20 ° C. abgekühlt. Man füllt alsdann bis zur 100 cc Marke auf, schüttelt um und klärt nach Bedürfniss mit Knochenkohle. Nachdem man die invertirte Lösung mindestens 20 Minuten bei einer constanten Temperatur von 20 ° C. erhalten hat, polarisirt man und verdoppelt die abgelesenen Linksgrade.

Die Summe beider Ablesungen gleich S, d. h. die Polarisationsverminderung, setzt man in die Clerget'sche Formel ein:

$$Z = \frac{100 \times S}{114 - 0{,}5\ T.}$$

Wir haben schon vorhin gesehen, dass, sobald Raffinose vorhanden ist, das erhaltene Resultat falsch sein muss, wenn man letztere Formel anwendet.

Um nun eine sichere Grundlage für die, von mir für diese Verhältnisse aufzustellenden Formeln zu gewinnen, habe ich reine Raffinose und reinen Rohrzucker dem Reichardt und Bittmann'schen Verfahren unterworfen. Ich wandte letzteres hierbei an, weil es einfach und leicht auszuführen ist und daher auch schon

in die Praxis der Fabrikslaboratorien eingeführt worden ist. Kleine Abweichungen von denselben, die ich machte, sind in der bald folgenden Beschreibung des Verfahrens angeführt.

Ferner habe ich auf dieselbe Weise einige von mir hergestellte Gemenge beider Kohlenhydrate von bekannter Zusammensetzung untersucht und die mittelst der reinen Substanzen gefundenen Werthe und Formeln auf diese Art controlirt. Die Ausführung der Bestimmungen geschah nun in ähnlicher Weise wie bei der Reichardt und Bittmann'schen Methode folgendermassen:

A. Directe Polarisation:

Das Normalgewicht für den Soleil-Ventzke-Scheibler'schen Apparat d. h. 26,048 g der betreffenden reinen Produkte oder ihrer Gemische werden im 100 cc-Kölbchen in destillirtem Wasser gelöst und mit Wasser auf 100 cc gebracht. 50 cc hiervon werden (am besten mit einer 50 cc-Pipette abgenommen) im 50/55 cc-Kölbchen mit Bleiessig resp. Tannin nach Bedürfniss geklärt. Nachdem gut umgeschüttelt ist, wird filtrirt und die Lösung im 200 mm-Rohr polarisirt. Man vergrössert die gefundenen Werthe um $^1/_{10}$ und hat so die directe Polarisation oder A.

B. Polarisation nach Inversion:

Die im 100 cc-Kölbchen verbliebenen cc-Lösungen werden, nachdem zu ihnen die an der Spitze der Pipette befindliche und im Innern derselben anhaftende Lösung vorsichtig mit möglichst wenig destillirtem Wasser gebracht ist, mit 5 cc concentrirter reiner Salzsäure vom spec. Gewicht 1,188 b. 15° C. (= 38,0% HCl-haltig) behufs möglichst rascher Vertheilung unter Umschütteln versetzt. Die so vorbereitete Lösung wird in ein ca. $^1/_2$—$^3/_4$ Liter haltendes Wasserbad gebracht, welches vorher auf die Temperatur von etwas über 70° C. erwärmt worden war. Das zur Controle der richtigen Inversionstemperatur dienende Normalthermometer habe ich direct in die Lösung im Kölbchen eingestellt. Unter beständigem Bewegen des Kölbchens im Wasserbade wurden bis zum Erwärmen der Lösung auf 67° C. 4—5 Minuten verwendet. Es hatte sich hierbei auch die Temperatur des Wasserbades auf diesen Grad erniedrigt. Bis zum Beendigen der Inversion wurde dann die Lösung nach 10—11 Minuten auf 67—70° C. erhalten und hierauf in fliessendem Wasser rasch auf 20° C. abgekühlt.

Es sind also zur vollständigen Inversion, vom Einsetzen des Kölbchens in das Wasserbad bis zum Ende der Inversion, 15 Minuten gerechnet. Ich möchte hierbei noch bemerken, dass eine Minute mehr oder weniger Zeitdauer der Inversion dieselbe lange nicht so beeinflusst, als einige Grade Temperaturerhöhung über die zulässige Grenze. Die invertirte Lösung wurde auf 100 cc aufgefüllt und umgeschüttelt (bei gefärbten Lösungen muss man dann mit gepulverter Knochenkohle, die vorher mit HCl extrahirt und darauf mit H_2O gewaschen war, klären), und der bei darauf folgender Polarisation (die erst, nachdem die Flüssigkeit bei 20° C. ca. 20—30 Minuten auf dieser Temperatur erhalten war, zu erfolgen hat) bei 20° C. gefundene Werth verdoppelt.

Die Inversionspolarisation der salzsauren Lösungen geschah in Glasröhren, die z. Th. mit Wassermantel versehen waren. Man hat so die Inversionszahl oder B und aus A—B erhält man die Polarisationsverminderung oder C (welche Clerget mit S bezeichnete).

Zu meinen Beobachtungen habe ich mich meistens des Schmidt und Haensch'schen Halbschatten-Apparates (abgekürzt: Schm. u. H.) mit Scheibler'scher Skala bedient; zu Controlbestimmungen benutzte ich theilweise den grossen Landolt-Laurentschen Apparat (gr. L.-L.) mit Schlittenvorrichtung, sowie auch ferner den kleinen Laurent'schen Apparat (kl. L.) des agriculturchemischen Laboratoriums. Die Werthe, welche ich als Resultate angebe, sind der Durchschnitt von sechs Ablesungen, und ausserdem sind die am grossen Landolt-Laurent'schen und am kleinen Laurent'schen Apparate abgelesenen Werthe auf Grade des Schmidt und Haensch'schen Apparates umgerechnet (durch Division durch 0,346).

Polarisation und Inversion von reinem Rohrzucker.

I. a) 26,048 g zu 100 cc gelöst etc.
Polarisation = **100** % (A).

b) Nach Inversion T = 20° C.
Polarisation = **— 32,22°** (B).

Es ist letzterer Werth das Resultat der zu drei verschiedenen Zeiten vorgenommenen, theilweise 2 Tage von einander getrennten Beobachtungen. Da dieser Inversions-

werth beträchtlich von dem von Clerget gefundenen Werthe, — 34 ° bei 20 ° C., abweicht, so führte ich noch einige Bestimmungen aus.

II. Das $^1/_2$ Normalgewicht desselben Rohrzuckers wurde direct im 100 cc-Kölbchen mit 50 cc Wasser gelöst und wie bekannt invertirt.

Die Polarisationsresultate waren:

— 37,70 ° b. 20 ° C. im Schm. u. H. beobachtet,
— 31,63 ° „ „ „ im gr. L.-L. im 400 mm-Rohr,
— 31,50 ° „ „ „ Ablesung des Herrn Prof. Tollens
— 31,62 ° = Durchschnitt.

Nach dreitägigem Stehen zeigten dieselben Lösungen:

— 31,60 ° Schm. u. H. bei 20 ° C.
— 31,77 ° „ „ im gr. L.-L. beobachtet,
— 31,68 ° = Durchschnitt.

— 31,62 °
— 31,68 °
— **31,65 °** = Durchschnitt aller Ablesungen.

III. Jetzt wurde noch ein dritter Versuch mit reiner Raffinade, die bei ihrer directen Polarisation 100,0 ° anzeigte, angestellt.

Nach Inversion war die Polarisation:

— 32,0 ° Schm. u. H. b. 20 ° C. nach 2 Stunden,
— 31,95 ° „ „ „ am folgenden Tage abgelesen
— 31,98 ° = Durchschnitt.

Der Durchschnittswerth für invertirten Rohrzucker aller drei Versuche ist demnach:

I. — 32,22 ° Schm. u. H. b. 20 ° C.
II. — 31,65 ° „ „
III. — 31,98 ° „ „

— 31,95 ° Schm. u. H. bei 20 ° C. = Durchschnitt
— **32,00 °** „ „ = abgerundet.

Den Durchschnittswerth — 32,0 ° Schm. u. H. habe ich für invertirten Rohrzucker angenommen und bei der später folgenden Entwickelung der Formeln angewendet. Die drei gefundenen Inversionswerthe scheinen ziemlich zu differiren, da dieselben theilweise 0,3 ° vom Durchschnitt abweichen.

Beobachtet man aber folgende Momente:

1. kleine Beobachtungsfehler sind nicht zu vermeiden und bis 0,2 ° Schm. u. H. erlaubt,
2. diese so durch die Polarisation entstandenen Fehler werden noch durch die Multiplication mit 2 verdoppelt,
3. die kleinste Temperaturschwankung bei der Beobachtung veranlasst Differenz des gefundenen Werthes, für 1 ° C. sogar 0,5 ° Schm. u. H.,

so wird man zugeben müssen, dass meine gefundenen Werthe gut unter einander übereinstimmen.

Nach einer neueren Arbeit von Gubbe.[1]) der den Einfluss von Säuren von verschiedener Concentration auf den Inversionswerth studirt hat, müsste durch den Einfluss der von mir angewendeten 5 cc Salzsäure von 38 % HCl Gehalt eine Drehung von — 31,60 ° Schm. u. H. resultiren. Ich fand im Durchschnitt — 32,0 °, dieses stimmt mit Gubbe's Werth 31,60 befriedigend überein, während der Werth von Clerget = — 34,0 ° ziemlich hiervon abweicht. Ferner stimmt meine Zahl einigermassen mit den Angaben von F. Wolf[2]), welcher für 100 ° übliche Rechtsdrehung nach der Inversion bei 19 ° 32,91 °, bei 21 ° 31,97 °, also circa 32,44 ° bei 20 ° gefunden hat.

Polarisation und Inversion von reiner Raffinose.

A. Polarisation.

Die mir zur Verfügung stehende Raffinose, aus Baumwollensamen dargestellt, hatte ich schon mehrfach untersucht und das specifische Drehungsvermögen derselben hierbei = 104,5 ° gefunden. Da nun die Inversionsverhältnisse von 100 ° Drehung am Schmidt und Haensch'schen Apparat untersucht werden mussten (an welchem die directe Polarisation von 26,048 g Rohrzucker in 100 cc 100 ° ergiebt), so wog ich nach Ansatz: 104,5 : 66,5 = 26,048 : x; x = 16,575 g Raffinose ab, und löste ich dieselben zu 100 cc. Hiervon nahm ich 50 cc zur Controlbestimmung der directen Polarisation. Bei Zimmertemperatur fand ich als directe

[1]) Vereins-Zeitschr. 1884, S. 1345.

[2]) Kohlrausch's Organ d. Centralvereins f. Rüben-Ind. i. d. Oest.-Ung. Mon. 1886. S. 331.

Polarisation = 100,0 ° Schm. u. H. zu verschiedenen Zeiten und also auch unter geringen Temperaturdifferenzen.

Um die Beeinflussung der Polarisation durch die Temperatur zu bestimmen, polarisirte ich dieselbe Lösung hierauf noch bei + 3 ° C. Das Resultat war **100,8** ° Drehung. Diese für 17 ° Temperaturunterschied verhältnissmässig kleine Differenz kann auch durch Contraction der Flüssigkeit oder auch der Messingskala des Polarimeters herbeigeführt worden sein; jedenfalls zeigte mir der Versuch, wie ja auch Rischbiet[1]) in seiner Dissertation anführt, dass für Zimmertemperatur keine Differenz bei Beobachtung der directen Polarisation der Raffinose zu constatiren ist.

B. Inversion.

I. 50 cc im Kölbchen verbliebene Rafffnoselösung wurden analog der Rohrzuckerlösung mit 5 cc concentrirter Salzsäure von 38 % HCl-Gehalt behandelt.

Die Polarisation der invertirten Lösung ergab bei 20 ° C. Beobachtungstemperatur:

50,5 ° Schm. u. H., im Schm. u. H. beobachtet,
50,54 ° „ nach 2 Tagen im kl. L. beobachtet,
50,90 ° „ Ablesung des Herrn Prof. Tollens

50,65 ° Schm. u. H. = Durchschnitt dieser Beobachtungen.

II. Bei einer nach geraumer Zeit ausgeführten directen Inversion des halben Normalgewichtes der Raffinose für den Schmidt und Haensch'schen Apparat, = 8,288 g Raffinose, resultirten folgende Werthe bei 20 ° C. Beobachtungstemperatur:

50,72 ° Schm. u. H., die Polarisation wurde indessen im gr. L.-L. im 500 mm-Rohr ausgeführt;
50,75 ° „ nach abermaliger Ablesung nach drei Tagen

50,74 ° Schm. u. H. = Durchschnitt.

Versuch I. = 50,65 ° Schm. u. H.
„ II. = 50,74 ° „
Durchschnitt = 50,70 ° Schm. u. H.

[1]) Dissertation Göttingen 1885, S. 26.

Da diese beiden Inversionszahlen für Raffinose gut mit einander übereinstimmen und das Material hiervon gering war, so wurden vorläufig keine weiteren Inversionsversuche angestellt. Jedoch invertirte ich später noch Raffinose, welche von mir inzwischen aus Melasse dargestellt war.

Das specifische Drehungsvermögen in dieser letzteren in 10procentiger Lösung und vermittelst Abwägen von Substanz und Wasser, Bestimmung des specifischen Gewichtes im Pyknometer und Polarisation im 400 mm-Rohr im gr. L.-L. ausgeführt, stellte sich nach der Berechnung $(\alpha)D = \mathbf{104{,}2^0}$.

Um nun die Inversion ganz wie bei der aus Baumwollensamen dargestellten Raffinose auszuführen, wurden hier 16,604 g zu 100 cc gelöst, polarisirt und dann, wie bekannt, invertirt. Für 100^0 directe Polarisation vor der Inversion erhielt ich so b. $\mathbf{20^0}$ C. nach derselben $\mathbf{50{,}6^0}$ Schm. u, H., welcher Werth mit dem bei Inversion der Raffinose, die aus Baumwollensamen gewonnen war, $= 50{,}7^0$, gut übereinstimmt.

Dieser Versuch zeigte ferner klar, dass die aus den beiden Ursubstanzen dargestellte Raffinose vollkommen dieselbe ist, was auch Tollens, Rischbiet, Scheibler annehmen. Bei den Genannten differiren jedoch die erhaltenen Inversionswerthe beider. $(\alpha)D = 47{,}7^0$ resp. $49{,}5^0$, also um 2^0 Drehung von den obigen Zahlen, was wohl durch die nicht völlig identischen Inversionsbedingungen verursacht sein wird, denn wenn man energischer mit Säure erhitzt, fällt die Zahl $50{,}7^0$ sehr bedeutend (s. a. Haedicke u. Tollens[1]) und zwar auf $20—22^0$ herab.

Die so gefundenen Zahlen, welche die Grundlage meiner Berechnung bilden, sind also folgende:

		Zucker	Raffinose
A	= directe Polarisation . . . . . =	$100{,}0^0$	$100{,}0^0$
B	Polarisation bei 20^0 C. nach der Inversion	$-32{,}0^0$	$+ 50{,}7^0$
C	Differenz beider Bestimmungen: für je 100^0 ursprünglicher Polarisation =	132^0	$49{,}3^0$
	Differenz beider Bestimmungen: für je 1^0 ursprünglicher Polarisation =	$1{,}32^0$	$0{,}493^0$ [2])

[1]) Vereins-Zeitschrift 1887, S. 18.

[2]) Statt dieser durch die obigen Untersuchungen gewonnenen Zahlen nehmen Pellet und Biard und ebenfalls F. Wolf andere Grössen für die Drehung, welche eine 100^0 polarisirende Raffinose-Auflösung

Aufstellung der Formeln zur Berechnung der Raffinose (R) und des Rohrzuckers (Z).

Die directe Polarisation (A) in Gemischen von Rohrzucker (Z) und Raffinose (R), von welchen das Normalgewicht (26,048 g) zu 100 cc gelöst wird, muss nach obigen Zahlen sein:

$$A = Z + 1{,}57\ R.$$ [1])

Die Differenz der Polarisationen vor und nach der Inversion (C) muss sein:

$$C = 1{,}32\ Z + 1{,}57\ R \times 0{,}493.$$

Da nun A und C durch die Beobachtung bekannt, Z und R dagegen zu suchen sind, so kann man durch Anwendung der bekannten Regeln zur Auflösung von Gleichungen mit zwei unbekannten Grössen aus den aufgestellten beiden Gleichungen Formeln construiren, welche Z und R finden lassen.

1) $A = Z + 1{,}57\ R$

2) $C = 1{,}32\ Z + 1{,}57 \times 0{,}493\ R$

3) $0{,}493\ A = 0{,}493\ Z \times 1{,}57\ R \times 0{,}493.$

(2—3=4) 4) $C - 0{,}493\ A = 0{,}827\ Z.$

I. $$\mathbf{Z} = \frac{C - 0{,}493\ A}{\mathbf{8{,}027}} = \text{Proc. Zucker.}$$

[1]) $A = Z + 1{,}57\ R$

II. $$\mathbf{R} = \frac{A - Z}{\mathbf{1{,}57}} = \text{Proc. Raffinose.}$$

Anwendung dieser Formeln auf Gemische von reiner Raffinose und reinem Rohrzucker.

Um die Richtigkeit der von mir aufgestellten Formeln zu prüfen, und ferner die gefundenen Inversionswerthe für Rohrzucker und Raffinose zu controliren, stellte ich mir nun Gemische von

nach der Inversion zeigt, an, nämlich 157 : 66,8 oder 100 : 42,5. Hierauf erwidere ich, dass meine Versuche mit der grössten Sorgfalt angestellt sind, und dass sie für die Inversion mit Salzsäure von obiger Concentration unbedingt der Wahrheit sehr nahe stehen. Wenden Pellet und Biard Essigsäure an und invertiren sie eine Stunde, so müssen sie zu anderen Resultaten kommen.

[1]) (α)D des Rohrzuckers ist = 66,5; (α)D der Raffinose = 104,5.

$$66{,}5 : 104{,}5 = 1{,}0 : X;\ X = 1{,}57.$$

Die Raffinose dreht also 1,57 mal stärker die Polarisationsebene nach rechts als Rohrzucker. (Loiseau hatte 1,59 angegeben, 1,57 ist nach meinen Versuchen richtiger, s. a. Vereinszeitschr. 36. B., S. 207, Anm. 1.)

bestimmtem Procentgehalt an diesen beiden Kohlenhydraten her; ich untersuchte dieselben nach der Polarisations- und Inversions-Methode und wandte bei der Berechnung die gefundenen Formeln an.

Zugleich prüfte ich so auch die Polarisationsfehler, die man vor allem bei den Inversionspolarisationen macht, und erfuhr, ob das Resultat durch diese eine wesentliche Einbusse an seiner Richtigkeit erleidet. Es wurden vier verschiedene Gemische dargestellt und zwar:

I. 16 g Rohrzucker + 4 g Raffinose = 20% Raffinose haltig,
II. 17 „ „ + 3 „ „ = 15% „ „
III. 18 „ „ + 2 „ „ = 10% „ „
IV. 19 „ „ + 1 „ „ = 5% „ „

Die Resultate der Untersuchungen erlaube ich mir, in der folgenden Tabelle zusammenzustellen und mit den durch Rechnung erhaltenen Werthen in Vergleich zu ziehen.

	Directe Polarisation			Polarisation nach Inversion.		
Gemisch	Gefunden	Berechnet[1])	Differenz beider	Gefunden	Berechnet[2])	Differenz beider
I.	85,45	85,56	— 0,11	— 7,72	— 7,43	— 0,29
II.	83,45	83,37	+ 0,08	— 11,68	— 11,71	+ 0,03
III.	81,13	81,17	— 0,04	— 16,05	— 15,99	— 0,06
IV.	79,00	78,97	+ 0,03	— 20,64	— 20,28	— 0,36

[1]) Berechnet, indem für Rohrzucker und für Raffinose die betreffenden Zahlen angerechnet und addirt wurden. Hierbei wurde von der Thatsache, dass das Normalgewicht für Rohrzucker (26,048 g) und für Raffinose (16.575 g) 100 Skalentheile am Scheibler'schen Apparate polarisiren, ausgegangen; z. B. Mischung I.:

Rohrzucker = 26,048 : 16 = 100 : x; x = 61,43° Schm. u. H.
Raffinose = 16,575 : 4 = 100 : x; x = 24,13° „ „ „

Directe Polarisation von Mischung I.: = **85,56°** Schm. u. H.

Auf die mit wechselnder Concentration der Lösungen sich vielleicht etwas verändernde specifische Drehung habe ich keine Rücksicht genommen, weil ihr Einfluss jedenfalls sehr gering ist, und weil eine Berücksichtigung derselben die ohnehin complicirte Sache noch verwickelter gemacht haben würde.

[2]) Berechnet, indem die directe Polarisation von Rohrzucker mit — 0,32 und von Raffinose mit 0,507 (d. h. 1—0,493) multiplicirt und die Summen addirt wurden, z. B. Mischung I.:

61,43 × 0,32 = — 19,66°
24,13 × 0,507 = + 12,23°

Inversions-Polarisation = — **7,43** bei Mischung I.

Der Vergleich der directen Polarisation mit den berechneten Werthen zeigt also fast gar keinen Unterschied. Die gefundenen und berechneten Inversionszahlen zeigen indessen geringe Schwankungen, die durch die Schwierigkeit dieser Beobachtungen, auf welche ich Seite 14 hinwies, hervorgerufen worden sind.

Um die auf Seite 17 aufgestellten Formeln für diese Resultate anzuwenden, muss man die von mir gefundenen Zahlen vergrössern, denn ich habe, wie angegeben ist, nur 20 g Substanz und nicht, wie die Formeln voraussetzen, das Normalgewicht (26,048 g) zu 100 cc Lösung gebracht.

Obige Zahlen, für directe Polarisation und für Polarisation nach Inversion gefunden, sind in dem Verhältniss 20 : 26,048 vergrössert, folgende:

Gemisch	Directe Polarisation = A	Polarisation nach Inversion = B	Verminderung = C
I.	111,29	— 10,05	121,34
II.	108,68	— 15,25	123,93
III.	105,66	— 20,90	126,56
IV.	102,89	— 26,88	129,77

Mittelst der Formeln:

$$Z = \frac{C - 0{,}493\ A}{0{,}827} \text{ und } R = \frac{A - Z}{1{,}57}$$

erhält man:

	% Z.	% R.	Während in Wirklichkeit vorhanden waren: % Z.	% R.
I.	80,38	19,69	80,0	20,0
II.	85,06	15,04	85,0	15,0
III.	90,05	9,94	90,0	10,0
IV.	95,58	4,66	95,0	5,0

Die Anwendung der Formeln giebt also, wie man aus den verhältnissmässig geringen Differenzen ersieht, welche die angewandten Gemische und die gefundenen Werthe zeigen, gute und für die Praxis brauchbare Resultate. Ausserdem wurde von mir durch diese Untersuchungen bewiesen, dass die von mir gefundenen Inversionswerthe von Rohrzucker und von Raffinose richtig sind.

Die quantitative Bestimmung von Rohrzucker und Raffinose neben einander ist also in Zuckerprodukten, welche nur diese

beiden Kohlenhydrate enthalten, oder auch mit nur ganz geringen Mengen anderer optisch activer Körper versetzt sind, nach der Polarisations- und Inversionsmethode schnell und gut zu bewerkstelligen.

Man muss indessen sich genau nach den von mir vorgeschriebenen Bedingungen richten; so muss man vor allem Anderen Salzsäure von genannter Concentration bei 65 bis höchstens 70° C. anwenden und die Inversions-Polarisation bei genau 20° C. vornehmen, da die von mir aufgestellten Formeln nur für diese Verhältnisse richtig sind.

Beeinflussung der Formeln durch Temperaturunterschiede bei Ablesung des Inversionswerthes.

Die Inversions-Polarisationen werden im Gegensatz zu den directen Polarisationen, bei welchen die Temperaturverschiedenheit keine nennenswerthe Beeinflussung hervorruft, durch nur geringe Temperaturdifferenzen bedeutend verändert. Für Invertzuckerlösungen ist von Clerget etc. das Verhältniss der Temperatureinwirkung festgestellt. Es ist dies ein ziemlich bedeutendes, und beträgt dasselbe für eine direct 100° Schm. u. H. polarisirende Rohrzuckerlösung nach der Inversion für 1° C. Temperaturschwankung 0,5° am Polarimeter. Bei invertirten Raffinoselösungen wirken Temperaturunterschiede nicht so bedeutend auf deren Drehungsvermögen ein.

Wie ich in vielen Versuchen fand, beträgt für eine direct 100° Schm. u. H. polarisirende Raffinoselösung nach der Inversion der Einfluss der Temperatur für 1° C. = 0,15° Ablesungsdifferenz, also noch nicht $^1/_3$ so viel als unter gleichen Verhältnissen beim Invertzucker. Im Uebrigen wird gleich wie beim Invertzucker bei invertirter Raffinose die Polarisationsebene durch Temperaturabnahme nach links, durch Temperaturzunahme nach rechts gedreht.

Die Wirkung der Temperatur ist demnach bei beiden in Bezug auf Richtung der Polarisationsebene eine gleiche, in Bezug auf Intensität jedoch eine wesentlich verschiedene. Während z. B. die Polarisation einer Invertzuckerlösung, welche bei 20° C. = — 32,0° am Polarimeter anzeigt, bei 18° C. = 2 × 0,5° = 1° weiter nach links gerückt ist, also = — 33° Schm. u. H. beträgt, wird eine bei 20° C. = 50,7° Schm. u. H. polarisirende invertirte

Raffinoselösung nur $2 \times 0{,}15^0 = 0{,}3^0$ Schm. u. H. weniger, also $50{,}4^0$ Schm. u. H. bei 18^0 C. anzeigen.

Es ist nun leicht verständlich, dass in Gemischen, in welchen beide Körper neben einander vorkommen, bei der Inversions-Polarisation durch Temperaturschwankungen erhebliche Differenzen bewirkt werden, welche man nicht mehr durch Clerget's Formel ganz corrigiren kann, da sie etwas geringer sein müssen, als wenn nur inventirter Rohrzucker vorläge. Falls z. B. in einem Gemische 50,0 % Rohrzucker (= 50 Grad Drehung Schm. u. H.) und 31,85 % Raffinose (= 50 Grad Drehung, weil Raffinose 1,57 mal so stark die Polarisationsebene ablenkt als Rohrzucker) vorhanden wären, sodass die directe Polarisation 100^0 Schm. u. H. anzeigen würde, so würde nach der Inversion die durch 1^0 C. Temperaturdifferenz hervorgerufene Polarisationsänderung in der Mitte zwischen $0{,}15^0$ und $0{,}5^0$ liegen, also $0{,}325^0$ Drehung betragen.

Bei 75 % Rohrzucker- und 15,92 % (= 25^0 Drehung) Raffinosegehalt eines Gemisches wird nach der Inversion 1^0 C. = $0{,}42^0$ Polarisationsänderung hervorrufen, während bei 90,0 % Rohrzucker- und 6,37 % (= $10{,}0^0$) Raffinosegehalt eines Produktes die Inversions-Polarisation um $0{,}465^0$ für 1^0 C. Veränderung erleiden wird. Man sieht also, dass, je weniger Raffinose vorhanden ist, um so mehr sich diese Zahl derjenigen des Invertzuckers, nämlich $0{,}5^0$ für 1^0 C. nähert.

Verhältnisse, wie sie mein erstes Beispiel annimmt, kommen garnicht in der Praxis vor, solche, wie sie mein zweites Beispiel anführt, aber höchst selten. Da nur bei derartigen Gemischen grösserer Unterschiede mit der für Invertzucker richtigen Zahl ($0{,}5^0$ für 1^0 C.) entstehen und da bei geringerer Anwesenheit von Raffinose, wie es also der Wirklichkeit entspricht, die Correctionszahl für 1^0 C. noch weniger von $0{,}5^0$ Schm. u. H. differirt, so kann man letztere Zahl bei mässigen Temperaturschwankungen von 20^0 C. allenfalls zur Correction in Rechnung ziehen. Man wird hierdurch einen kaum merkbaren Fehler verursachen, der gegenüber dem vielleicht durch Ablesung verursachten fast verschwindend ausfallen wird.

Eine Berücksichtigung der Temperaturen bei Aufstellung meiner Formeln hat übrigens nicht stattgefunden, sondern die Formeln beziehen sich **nur auf die Inversionsablesung von 20^0 C.**

II.

Schleimsäure-Methode.

Nachdem ich mehrere spitze Zucker, Füllmassen und Melassen nach meiner Methode mit gutem Erfolg untersucht hatte, unterwarf ich auch eine sehr alte, stark gefärbte Melasse unbekannter Herkunft der Analyse. Die Operationen wurden ganz wie angegeben ausgeführt, nur musste ich die Klärung des starkgefärbten Inversionsproduktes mit ca. 1,0 g Knochenkohle vornehmen. Das Resultat war:

directe Polarisation = 54.34 °.
Inversions-Polarisation = − 13.8 °.

Wäre in der Melasse als alleiniger polarisirender Körper Rohrzucker vorhanden gewesen, so hätte nach der Inversion — 17,38 ° resultiren müssen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Raffinose in derselben ergeben meine Formeln: R = 2,77 %, Z = 50,01 %. Eine qualitative Untersuchung belehrte mich indessen, dass in dieser Melasse auch Invertzucker und Dextran vorhanden waren, so dass der Schluss auf bestimmte Mengen Raffinose unmöglich wurde.

Man hätte nun Invertzucker durch die Reductionsmethode mit Fehling'scher Lösung bestimmen können, jedoch dann war noch Dextran vorhanden und über die quantitative Bestimmung desselben existiren gar keine Angaben. Ausserdem konnten ja noch andere unbekannte optisch-active Substanzen in der Melasse zugegen sein, die ich bei der qualitativen Untersuchung nicht gefunden hatte. Durch die obige optische Methode war also kein Aufschluss über die wahre Zusammensetzung dieser Melasse zu erhalten.

Die quantitative Bestimmung der Raffinose musste jedoch noch auf eine weitere Art zu lösen sein, und zwar zufolge ihrer Eigenschaft, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Schleimsäure zu bilden, durch quantitative Bestimmung dieser letzteren. Ueber quantitative Bestimmung der Schleimsäure existiren noch keine näheren Angaben. So wandte ich mich im ferneren Theile meiner Arbeit zur Ausarbeitung dieser anscheinend einfachen, aber, wie sich gezeigt hat, doch manche Kunstgriffe erfordernden Bestimmungsmethode.

Schon Tollens führt in seiner ersten Mittheilung[1]) über Raffinose als besondere Eigenthümlichkeit der letzteren an, dass sie bei der Oxydation mit Salpetersäure eine weisse Substanz vom Schmelzpunkt 210—214° C. bilde, die wahrscheinlich Schleimsäure sei. Durch Rischbiet's Arbeit wurde Tollens Vermuthung bestätigt. Rischbiet[2]) fand bei Anwendung des Kent'schen[3]) Oxydationsverhältnisses zur Gewinnung der besten Ausbeute an Schleimsäure, dass 22,5—23,0 % Schleimsäure aus der Raffinose entstehen.

In den Fabrikationsprodukten der Rohrzuckergewinnung kommen neben Raffinose in grösserer Menge nur solche Kohlenhydrate vor, die bei ihrer Oxydation mit Salpetersäure keine Schleimsäure bilden. Auf diese Eigenschaft der Raffinose konnte somit eine Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung in Gemischen mit anderen Kohlenhydraten begründet werden.

Das Princip dieser Bestimmungsmethode ist indessen nicht einwurfsfrei, da in einigen Melassen Körper vorkommen, die bei ihrer Oxydation auch Schleimsäure geben. Es sind dies das von v. Lippmann[4]) aus Melasse dargestellte Lävulan und ein anderer gummiartiger Körper, der bei seiner Inversion Galactose bildet.

Die angeführten Körper kommen indessen nur in ganz geringen Mengen und äusserst selten in Melassen vor, so dass man sie einstweilen wohl unberücksichtigt lassen kann, und v. Lippmann[5]) selbst führt in einem Referat über meine Bestimmungsmethode an, dass die durch diese Körper etwa entstehenden Fehler nur höchst gering sein können, und dass sie das Resultat kaum beeinflussen werden.

Zur Ueberführung der Raffinose in Schleimsäure befolgte ich die von Kent und Tollens bei der Darstellung von Schleimsäure aus Milchzucker angegebenen Vorschriften. Analog den 5 g Milchzucker wurden 5 g Raffinose, resp. 5 g Trockensubstanz der zu untersuchenden Produkte, mit 60 cc Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 (b. 15° C.) versetzt und im Wasserbade auf $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft. Ich hatte so sämmtliche Raffinose oxydirt

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1885, S. 25—27.
[2]) Göttingen, Dissertation 1885, S. 30.
[3]) Göttingen, Dissertation 1884, S. 20.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, S. 1509.
[5]) Chemiker-Zeitung X. No. 41, S. 110.

und zugleich auch, woran es mir gelegen war, die grösste Ausbeute an Schleimsäure aus ihr erhalten.

Die Aufgabe bestand nun darin, letztere von den zugleich gebildeten organischen Säuren, besonders von Oxalsäure, zu trennen, um dieselbe allein in irgend einer Form bestimmen zu können. Am besten würde dies erreicht werden, falls man ein Salz der Schleimsäure bilden könnte, welches von denjenigen der noch vorhandenen Säuren wesentlich verschiedene Eigenschaften hätte, so z. B. Löslichkeitsvermögen in Wasser oder Alkohol.

Jedoch alle Versuche, die ich in dieser Richtung unternahm, führten nicht zu diesem Ziele, da die Salze der Schleimsäure und Oxalsäure ein nahezu gleiches Verhalten zeigten. Daher musste ich auch bei den nun folgenden Operationen wie Kent und Rischbiet vorgehen. Das Ausfallen der Schleimsäure suchte ich zuerst durch fleissiges Rühren der entstandenen Lösung zu befördern, das gleichzeitige Ausscheiden der Oxalsäure durch Zusatz eines bestimmten Quantums destillirten Wassers, in welchem dieselbe leicht löslich ist, zu verhindern.

Nach Ablauf einer gewissen Zeitdauer wurde die Schleimsäure auf einem gewogenen Filter gesammelt und das anhaftende Filtrat durch ein bestimmtes Quantum Wasser möglichst verdrängt. Der so erhaltene Niederschlag wurde im Wasserbadtrockenschranke getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator, im Filtertrockengläschen gewogen. Nach Abzug des Filtergewichtes hatte ich so die gebildete Schleimsäure gefunden.

Durch Berechnen glaubte ich nach Ansatz: 100 Raffinose geben 22,75 Schleimsäure, wonach der gefundenen Schleimsäure ihr $\frac{100}{22,75} = 4,395$faches an Raffinose entspricht, über den wahren Raffinose-Gehalt der angewendeten Substanz Aufschluss zu erhalten. Zahlreiche Versuche, die ich in dieser Weise mit Melasse und sonstigen Raffinosegemischen unternahm, führten jedoch zu keinen brauchbaren Resultaten, da die gefundenen Werthe entschieden nicht den wahren Raffinosegehalt angaben.

Jedoch lernte ich bei diesen Bestimmungen folgendes: Nach 40 Stunden langem Stehenlassen der oxydirten Raffinosegemische war keine vollständige Ausscheidung der Schleimsäure erfolgt. Dieses konnte nun einestheils durch die ungenügende Ausscheidungszeit hervorgerufen sein, andererseits konnte auch das direct

der Lösung zugefügte Wasser hindernd gewirkt haben. Auch war es ferner wahrscheinlich, dass das zum Auswaschen des Schleimsäure-Niederschlages benutzte Wasser zu falschen Resultaten beigetragen hatte, da ja Schleimsäure etwas in Wasser löslich ist.

Letztere Betrachtung führte mich daher zu dem Versuche, statt destillirten Wassers, mit Schleimsäure gesättigtes Wasser zum Auswaschen des Niederschlages zu verwenden. Eine weitere Verbesserung versprach ich mir dadurch, dass ich das direct zur oxydirten Lösung hinzugefügte Quantum destillirten Wassers auch durch Schleimsäurewasser ersetzte. Ich verfuhr daher auf drei verschiedene Arten bei folgenden Bestimmungen von vier Reihen verschiedener Melassegemische mit Raffinose.

Die zu oxydirenden Substanzen waren:

a) Melasse ohne Zusatz von Raffinose
b) „ + 6,25% Zusatz von Raffinose
c) „ + 12,5 „ „ „ „
d) „ + 25,0 „ „ „ „

Die drei mit diesen Gemischen ausgeführten Bestimmungsmodificationen waren:

I. 8 g (circa 5 g Zucker Trockensubstanz entsprechend) Substanz wurden wie bekannt oxydirt, nach dem Erkalten der Lösung wurden 20 cc Schleimsäurewasser[1]) derselben zugefügt, häufig umgerührt und nach 40 Stunden der entstandene Niederschlag abfiltrirt. Zum Auswaschen des letzteren bediente ich mich weiterer 20 cc Schleimsäurewasser.

II. 8 g Substanz wurden wie bekannt oxydirt, es wurde hier jedoch kein Wasser zur Lösung gebracht, sondern die auskrystallisirte Oxalsäure wurde durch vorsichtiges Erwärmen ca. 2 Stunden vor dem Abfiltriren des Niederschlages wieder gelöst. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wurde dann mit 20 cc Schleimsäurewasser ausgewaschen.

[1]) Dasselbe ist auf folgende Weise dargestellt: 5 g reine Schleimsäure wurden im Liter-Kolben durch Aufkochen mit destillirtem Wasser gelöst. Nachdem diese Lösung abgekühlt war, wurde bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und alsdann diese Lösung 8 Tage, behufs Ausscheiden der überschüssig gelösten Schleimsäure, sich selbst überlassen. Hiernach wurde die klare Flüssigkeit vom Niederschlage abfiltrirt, und diese Lösung verwendete ich alsdann zu den angeführten Versuchen.

III. 8 g Substanz wurden ganz wie in No. II behandelt, jedoch wurde mit 20 cc destillirtem Wasser ausgewaschen.

Durch den Vergleich der so erhaltenen verschiedenen Resultate hoffte ich, die Wirkung der verschiedenen Operationen kennen zu lernen; zugleich glaubte ich, so auch Aufschluss über den wahren Raffinosegehalt der Melasse zu bekommen. Die Resultate der betreffenden Untersuchungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Gemisch	Procente Schleimsäure auf Raffinose berechnet, je nach der Untersuchungsmodification:		
	I.	II.	III.
a	0,7 %	0,7 %	0,24 %
b	7,90 „	7,80 „	6,11 „
c	16,75 „	15,59 „	14,65 „
d	26,34 „	26,10 „	24,53 „

Nach Subtraction der für reine Melasse gefundenen Werthe (a) von denjenigen, die in den Raffinosegemischen gefunden waren, hätte ich als Resultat den betreffenden beigemischten Raffinosegehalt erfahren müssen.

	Gefundene Raffinose:	wirklich vorhandene Raffinose:
I. Versuchsreihe:		
b—a =	7,90—0,7 = 7,2 %	6,25 %
c—a =	16,75—0,7 = 16,05 „	12,50 „
d—a =	26,34—0,7 = 25,64 „	25,00 „
II. Versuchsreihe:		
b—a =	7,58—0,7 = 6,88 %	6,25 %
c—a =	15,59—0,7 = 14,89 „	12,50 „
d—a =	26,10—0,7 = 25,40 „	25,00 „
III. Versuchsreihe:		
b—a =	6,11—0,24 = 5,87 %	6,25 %
c—a =	14,65—0,24 = 14,41 „	12,50 „
d—a =	24,53—0,24 = 24,31 „	25,00 „

Eine Gleichmässigkeit der Resultate ist bei keiner Operation erzielt worden; ausserdem differiren die gefundenen Werthe sämmtlich beträchtlich von den wirklichen. Der Versuch hatte demnach keinen Aufschluss darüber gegeben, wie richtige Resultate vermittelst der Schleimsäure-Methode zu erhalten sind. In den Filtraten obiger Bestimmungen schied sich nun nach Verlauf von weiteren acht

Tagen noch Schleimsäure ab. Es war also auch bei diesen Versuchen kein vollständiges Ausfallen der Schleimsäure erfolgt.

Versuche, die ich hierauf mit einer Waghäuseler Füllmasse[1]) anstellte, indem ich nach 2, 4, 6, 8—14 Tagen die betr. Lösungen abfiltrirte, ergaben, dass erst nach vierzehn Tagen ein vollständiges Ausscheiden der Schleimsäure erfolgt war. Eine derartig lange Zeitdauer erfordernde Methode konnte für die Praxis absolut keinen Werth besitzen, indem bei dem Vorhandensein von wenig Raffinose und folglich Bildungen von wenig Schleimsäure die Ausscheidung der letzteren zu langsam erfolgt.

Die Erfahrungen Kent's, Rischbiet's und Tollens's, dass bei Anwendung nur Schleimsäure bildender Substanz zur Oxydation und beim Innehalten bestimmter Wassermengen etc. constante Werthe resultiren, hatten jedoch zu dem Schlusse, dass bei grösserem Gehalt der oxydirten Substanzen an Raffinose vergleichbare Resultate zu erzielen sind, geführt. War es auch wahrscheinlich, dass Produkte mit einem derartig hohen Gehalt an Raffinose überhaupt nicht vorkommen, so war es doch von Interesse, die Grenze, bis zu welcher Raffinose in Gemischen so zu erkennen ist, festzustellen.

Die Ausführung der nun folgenden Bestimmungen geschah, indem bestimmte Gramme Raffinose und Rohrzucker abgewogen wurden, so dass ihre Summe 5,0 bis 5,5 g betrug. Diese Gemische wurden nun wie bekannt oxydirt und nach dem Erkalten der Lösung 10 cc destillirtes Wasser zugefügt. Je nach verschiedenen Zeiträumen filtrirte ich dann in 3 Controlreihen ab. Zum Auswaschen des Niederschlages verwendete ich in allen Fällen 10 cc destillirtes Wasser. Die Resultate dieser Bestimmungen an Procenten Schleimsäure aus der angewandten Raffinose sind folgende:

Procente Schleimsäure aus Raffinose:

Mischung:				filtrirt		
				am 3. Tage	am 4. Tage	am 8. Tage
I.		5,5 g Raffinose		22,88 %	—	24,02 %
II.	1 g Rohrzucker	+ 4,4 „	„	—	22,74 %	—
III.	2 g „	+ 3,3 „	„	22,90 „	21,79 „	—
IV.	3 g „	+ 2,2 „	„	—	21,00 „	—
V.	4 g „	+ 1,1 „	„	18,04 „	18,33 „	20,11 „
VI.	4,75 g „	+ 0,55 g	„	4,47 „	9,24 „	17,71 „
VII	4,75 g „	+ 0,275 g	„	keine Ausscheidung		

[1]) Von Herrn Dr. Cunze, Direktor der mit dem Strontianverfahren arbeitenden Zuckerfabrik Waghäusel, gütigst an H. Prof. Tollens gesandt.

Corrigirt man die gefundenen Zahlen der beiden ersten Reihen, indem man die in den 20 cc zum Auswaschen etc. verwendeten Wasser enthaltene Schleimsäure hinzurechnet, und zwar nach dem von Kent und Tollens gefundenen Werthe, wonach 20 cc Wasser 0,064 g Schleimsäure lösen, so resultirt folgender Procentgehalt der Ausbeute von Schleimsäure aus Raffinose: 24.04, 23.85, 23,78, 23,90, 23,73, 24.19, für 1,1 g bis 5.5 g angewendeter Raffinose.

Von 22,0 % bis 100 % Gehalt der Mischungen an Raffinose ist der Werth der erhaltenen Ausbeute an Schleimsäure also gleich **24,0 %**. Bis auf 22 % hinab ist somit diese Bestimmung vermittelst der Schleimsäurebildung möglich, für Mischungen mit weniger Raffinose schien dagegen diese Methode nicht brauchbar, denn bei den Gehalten von 0,55 und 0,275 g Raffinose war zu wenig oder gar keine Schleimsäure erhalten worden.

Auffallend war die Erscheinung, dass, sobald 0,3—0,5 g Schleimsäure und darüber, was den Gemischen I.—V. entspricht, aus den oxydirten Lösungen gewonnen waren, eine regelmässige Ausbeute an Schleimsäure erzielt wurde. Ich überlegte daraufhin: Sollte nicht durch ein directes Einbringen eines solch grossen Quantums Schleimsäure in die oxydirten Lösungen ein Beschleunigen des Ausscheidens der neu gebildeten Schleimsäure erzielt werden! Es war dann ein Weg gefunden, vermittelst der Schleimsäure die Raffinose quantitativ zu bestimmen.

Die Thatsache, dass schon vielfach in Laboratorien und der Industrie zur Beschleunigung des Auskrystallisirens in Lösung befindlicher Körper das Verfahren besteht, ihren Lösungen direct einige Krystalle zuzuführen, wodurch in der That eine wesentlich raschere Auskrystallisation erreicht wird, bestärkte mich in dieser Ansicht. Durch folgenden Versuch suchte ich mir Aufklärung hierüber zu verschaffen.

Zwei Reihen Bestimmungen wurden mit gleichprocentigen Raffinose-Rohrzucker-Gemischen unternommen. Nachdem dieselben unter den schon bekannten Bedingungen oxydirt waren, wurde von nun ab verschieden verfahren.

1. Versuchsreihe: 0,5 g reine Schleimsäure[1]) wurden direct

[1]) Die zu diesem Zweck verwendete Schleimsäure wurde folgendermassen vorbereitet: Rohe aus Milchzucker gewonnene Schleimsäure

nach dem Erkalten der oxydirten Lösungen diesen zugefügt und unter Umrühren möglichst gleichmässig in ihnen vertheilt. Hierauf wurden 10 cc destillirtes Wasser zugesetzt und von Zeit zu Zeit die Lösung tüchtig gerührt. Nach zweitägigem Stehenlassen wurde abfiltrirt und der Niederschlag mit 10 cc destillirtem Wasser gewaschen, getrocknet, gewogen und die zugesetzte Schleimsäure abgerechnet.

2. Versuchsreihe: Bei diesen Bestimmungen wurde ganz wie früher operirt, nämlich ohne Zusatz von Schleimsäure, jedoch wurden die Lösungen erst nach achttägiger Krystallisationsdauer filtrirt. Das Resultat dieser Versuchsreihen bewies, dass durch die eingerührte Schleimsäure eine wesentlich schnellere und bessere Ausscheidung hervorgebracht wurde, denn trotzdem in den Versuchen der ersten Reihe schon nach 2 Tagen filtrirt wurde, hatte ich bedeutend mehr Schleimsäure erhalten, als bei den Bestimmungen ohne Schleimsäurezusatz selbst nach achttägiger Krystallisationsdauer gewonnen waren.

Ausserdem war auch in dem nur 5,5 % Raffinose haltigen Gemisch das Ausscheiden wesentlicher Mengen Schleimsäure erzielt, während sonst nie in derartig geringhaltigen Gemischen eine Ausscheidung von Schleimsäure überhaupt zu constatiren war. Folgende Tabelle giebt näheren Aufschluss über diesen Versuch.

Gemisch	Raffinose in Proc. des Gemenges	Am dritten Tage filtrirt (+ Zusatz von 0,5 g $C_6H_{10}O_8$)		Nach acht Tagen filtrirt (ohne Zusatz von $C_6H_{10}O_8$.)	
		Schleimsäure		Schleimsäure	
		g	Proc. der Raffinose	g	Proc. der Raffinose
0,825 g R + 4,25 Z.	16,25 %	0,1428	17,31	0,1334	16,17
0,55 g R. + 4,5 Z.	10,89 %	0,0886	16,11	0,0628	11,42
0,275 g R. + 4,75 Z.	5,47 %	0,0402	14,62	keine Ausscheidung	

wurde durch ein zweimaliges Auskochen mit destillirtem Wasser gereinigt. Dieselbe wurde alsdann auf ein Filter gebracht und mit heissem Wasser dort ausgewaschen. Nachdem die Schleimsäure dann im Wasserbad-Trockenschranke vollkommen getrocknet war, wurde sie nach dem Erkalten verwendet.

Ein wesentlich günstigeres Resultat als bei allen anderen früheren Versuchen war somit durch das Einrühren von 0,5 g Schleimsäure in die oxydirten Mischungen erzielt worden. Zu constatiren war jetzt ferner noch, ob auch bei dieser Manipulation durch den Einfluss der Krystallisationszeitdauer wesentliche Unterschiede herbeigeführt wurden. Zu diesem Zwecke führte ich noch folgende Bestimmungen aus, die ich gleich tabellarisch geordnet angebe.

Bei allen diesen Versuchen wurden 0,5 g Schleimsäure [1]) eingerührt und 10 cc destillirtes Wasser zugefügt. Zum Auswaschen des Niederschlages wurden weitere 10 cc destillirtes Wasser verwendet.

Einfluss der Zeitdauer auf das Ausscheiden der Schleimsäure bei directem Zusatz von 0,5 g $C_6H_{10}O_8$.

Gemisch	Am folgenden Tage filtrirt.		Am dritten Tage filtrirt.		Am achten Tage filtrirt.	
	Erhaltene Schleimsäure		Erhaltene Schleimsäure		Erhaltene Schleimsäure	
	g	Proc. der Raffinose	g	Proc. der Raffinose	g	Proc. der Raffinose
0,25 g Raffinose + 4,75 g Z . .	0,0292	11,68	0,0382	15,28	0,0440	17,6
0,125 g Raffinose + 4,875 g Z . .	0,0074	5,92	0,0148	11,84	0,0172	13,76

Eine eintägige Ausscheidungszeitdauer war somit zu kurz, um regelmässige Werthe bei geringem Raffinosegehalt zu finden. Die nach zweitägigem Stehenlassen der Lösungen erzielten Werthe zeigten indessen nicht mehr so grosse Differenz gegen die nach acht Tagen erhaltenen Zahlen.

[1]) Diese 0,5 g Schleimsäure kann man ohne Gefahr, durch die Feuchtigkeit der Luft etc. eine Zunahme an Gewicht zu erhalten, auf einem passenden Gegenstande, z. B. einem Uhrgläschen, abwiegen 0,5 g $C_6H_{10}O_8$, welche ich abwog und im Waagekasten offen stehen liess, zeigten nach 15 Minuten absolut keine Gewichtsdifferenz, ebenso selbst nicht nach Wiederholen der Wägung nach vollen 15 Stunden. Ein fernerer Versuch, der mit 0,5 g $C_6H_{10}O_8$ unternommen wurde, gab dasselbe Resultat. Nach 10stündigem Stehen im Zimmer war keine Zunahme und nach 3tägigem Stehen nur ganz geringe, nicht nennenswerthe Gewichtsdifferenz zu constatiren. Die trockene Schleimsäure ist demnach nicht hygroskopisch.

Somit war es möglich, falls man immer in gleicher Weise am dritten Tage filtrirte, regelmässige Ausbeute an Schleimsäure zu finden.

Von dem weiteren Studium des Ausfallens der Schleimsäure nach achttägiger und längerer Zeitdauer sah ich ab, da so ja keine Methode entstehen konnte, die speciell für die Praxis der Zuckerfabrikation Werth gehabt hätte. Ich habe nun mit einer grossen Anzahl von Zuckergemischen mit bekanntem Raffinosegehalt, wobei alle möglichen Procentzahlen der letzteren vorkommen, Oxydationsversuche etc. angestellt, und nach dem Abfiltriren der Schleimsäure am dritten Tage folgende Werthe gefunden:

Zur Oxydation verwendetes Gemisch	Erhaltene Schleimsäure a. incl. der zugesetzten $C_6H_{10}O_8$	b. nach Abzug der zugesetzten 0,5 g $C_6H_{10}O_8$	Procente Schleimsäure aus der vorhandenen Raffinose
1. 5 g **Rohrzucker**	0,4956 g $C_6H_{10}O_8$	= — 0,0044	—
2. 4,988 „ „ + 0,0125 g Raffinose	0,4964 „ „	= — 0,0036	—
3. 4,975 „ „ + 0,025 „ „	0,4984 „ „	= — 0,0016	—
4. 4,95 „ „ + 0,05 „ „	0,5024 „ „	= + 0,0024	4,8
5. 4,925 „ „ + 0,075 „ „	0,5056 „ „	= + 0,0056	7,5
6. 4,9 „ „ + 0,10 „ „	0,5090 „ „	= 0,0090	9,0
7. 4,875 „ „ + 0,125 „ „	0,5148 „ „	= 0,0148	11,8
8. 4,85 „ „ + 0,15 „ „	0,5196 „ „	= 0,0196	13,1
9. 4,8 „ „ + 0,20 „ „	0,5264 „ „	= 0,0264	13,2
10. 4,75 „ „ + 0,275 „ „	0,5402 „ „	= 0,0402	14,6
11. 4,7 „ „ + 0,30 „ „	0,5444 „ „	= 0,0544	14,8
12. 4,6 „ „ + 0,40 „ „	0,5624 „ „	= 0,0624	15,6
13. 4,5 „ „ + 0,50 „ „	0,5828 „ „	= 0,0828	16,2
14. 4,4 „ „ + 0,60 „ „	0,6080 „ „	= 0,1080	18,0
15. 4,3 „ „ + 0,70 „ „	0,6312 „ „	= 0,1312	18,7
16. 4,2 „ „ + 0,80 „ „	0,6538 „ „	= 0,1538	19,2
17. 4,1 „ „ + 0,90 „ „	0,6702 „ „	= 0,1702	18,9
18. 4,0 „ „ + 1,00 „ „	0,6894 „ „	= 0,1894	18,9
19. 3,75 „ „ + 1,25 „ „	0,7344 „ „	= 0,2344	18,8
20. 3,5 „ „ + 1,5 „ „	0,7914 „ „	= 0,2914	19,4
21. 3,0 „ „ + 2,0 „ „	0,9256 „ „	= 0,4256	21,3
22. 2,5 „ „ + 2,5 „ „	1,1474 „ „	= 0,5474	21,9
23. 1,25 „ „ + 3,75 „ „	1,3438 „ „	= 0,8438	22,5
24. — „ „ + 5,0 „ „	1,6226 „ „	= 1,1226	22,5

Beim Betrachten vorstehender Tabelle sieht man, dass der angewandten Raffinose nicht immer gleiche, sondern zuweilen sogar recht verschiedene Mengen Schleimsäure entsprechen.

So haben

0,1	g	Raffinose	9,0 %	Schleimsäure.
0,2	„	„	13,2 „	„
0,3	„	„	14,8 „	„
0,5	„	„	16,2 „	„
0,8	„	„	19,2 „	„

u. s. w.

gegeben und bei sehr geringem Raffinosegehalt hat sich sogar die zugesetzte Schleimsäure nicht vermehrt, sondern eine Verminderung und somit Minusgrössen gezeigt, was auf der Löslichkeit in den betr. Flüssigkeiten beruht.

Man kann also nicht aus der erhaltenen Schleimsäure durch Multiplication mit einem Factor zur Raffinose gelangen, sondern muss die in dieser Tabelle für die experimentell gefundene Schleimsäure angegebenen Werthe an Raffinose benutzen.

Freilich habe ich gesucht, durch Anbringung von Correctionen für das angewendete Wasserquantum und die hierdurch fortgeführte Schleimsäure, einen Factor zu ermitteln, doch vergebens; diese Versuche klärten nicht das Verhältniss der gefundenen Werthe für Schleimsäure in der Weise auf, dass ich hierauf eine Berechnung der Raffinose gründen konnte. Zu obigem Zwecke hätte die Tabelle nun eigentlich noch vollständiger sein müssen und die einzelnen Zahlen völlig frei von unvermeidlichen Beobachtungsfehlern, wie sie bei allen ähnlichen Operationen vorkommen.

Um dies zu bewirken und hierdurch die Tabelle zu vervollständigen und zu berichtigen, habe ich die graphische Methode gewählt, welche leicht zum Ziele führt. (Siehe die Kurve auf Tafel I und II, zwischen Seite 36 und 37.)

In der That gestaltete sich die Sache einfach und leicht übersichtlich, sobald ich die gefundenen Werthe in ein Coordinatensystem eintrug. Auf der Abscissen-Axe habe ich die angewendeten Gramme Raffinose in entsprechender Weise eingetragen und auf den zugehörigen Ordinaten die gefundenen Gramme Schleimsäure notirt. Durch Verbinden der so gefundenen Punkte erhielt ich eine Kurve, die die zusammengehörigen Werthe der gefundenen

Schleimsäure und der in den angewandten ca. 5 g Trockensubstanz enthaltenen Raffinose leicht erkennen liess. Kleine Unregelmässigkeiten im Verlauf der Kurve habe ich, wie auf der Zeichnung zu ersehen ist, nach Möglichkeit beseitigt, da sie augenscheinlich durch einen kleinen Beobachtungsfehler verursacht worden sind. Auf diese Weise war eine praktisch brauchbare Methode, wie mir fernere Versuche zeigten, entstanden.

Hat man nun auf die bezeichnete Art (mit ca. 5 g Trockensubstanz) eine gewisse Menge Schleimsäure erhalten und gewogen, so sucht man ihr Gewicht auf der Kurve auf und findet auf der Abscissen-Axe die entsprechende Menge Raffinose, welche in der angewandten Substanz enthalten ist.

Es sind so z. B. gefunden

Gramme Schleimsäure	welche entsprechen Grammen Raffinose
0,00	0,036
0,01	0,103
0,02	0,160
0,03	0,220
0,04	0,275
0,05	0,332
0,06	0,386
0,08	0,486
0,10	0,570

u. s. w.

Ich führe nun diese Bestimmungsmethode in ihren Theilen nochmals genau an und betone, dass man, um richtige Resultate zu erhalten, genau so verfahren muss, wie ich angebe:

Ausführung der Bestimmungen zur quantitativen Ermittelung der Raffinose nach der Schleimsäure-Methode.

Ein gewogenes Quantum der zu untersuchenden Substanz, in dem stets nahe an 5 g Trockensubstanz vorhanden sein müssen, wird in Bechergläschen von circa 23 cm Bodendurchmesser mit 60 cc Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 b. 15° C. versetzt und im Wasserbade unter zeitweiligem Umrühren auf genau $^1/_3$ Volumen eingedampft, wobei man je nach der Grösse des Wasserbades viele Bechergläser zugleich erhitzen kann. Nachdem dies

geschehen ist, fügt man zu der erkalteten Flüssigkeit 0,5 g reine, trockene Schleimsäure, rührt dieselbe möglichst gleichmässig ein und fügt noch 10 cc destillirtes Wasser zu. Man rührt nun die Lösung zu ca. 6 verschiedenen, durch möglichst gleichmässige Zwischenräume von einander getrennten Zeiten tüchtig um und filtrirt am dritten Tage den Schleimsäure-Niederschlag ab, indem man darauf achtet, dass möglichst genau 48 Stunden nach Beendigung der Oxydation verflossen sind. Den Niederschlag bringt man ohne Verlust vermittelst des Filtrats auf das vorher im Wasserbadtrockenschranke sorgfältig getrocknete und darnach im Filtertrockengläschen gewogene Filter.

Hat man dann alle Schleimsäure auf dem Filter gesammelt, so wäscht man zuerst mit 5 cc destillirtem Wasser aus, und nachdem diese vollkommen abgelaufen sind, mit noch 5 cc destillirtem Wasser vorsichtig nach. Das Ausscheiden, Filtriren, Auswaschen der Schleimsäure muss bei Temperaturen von 17—22° C. geschehen.

Nach dem nun folgenden Trocknen des Niederschlags im Wasserbadtrockenschranke bringt man ihn in ein tarirtes Filtertrockengläschen. Man wägt nach dem Erkalten wieder und hat sodann nach Abzug des Filters und der zugesetzten Schleimsäure die neugebildete Schleimsäure gefunden. Diesen gefundenen Werth sucht man darauf auf der Kurve und hat nun noch auf der Abscissenaxe die entsprechenden Gramme Raffinose zu suchen. Diese berechnet man dann auf Procente der angewandten Substanz und hat so deren wahren Raffinosegehalt gefunden.

Weitere Versuche, welche ich zur Verbesserung dieser Methode unternommen habe, führten nicht zu diesem Ziele. Daher sehe ich von einer näheren Beschreibung derselben an dieser Stelle ab.

Verschiedene Melassen-Raffinosegemische habe ich nach meiner Bestimmungsmethode auf Raffinosegehalt untersucht, und vermittelst derselben genau stimmende, in einzelnen Fällen bis 0.3 % abweichende Resultate erhalten und glaube, dass die Methode in Gemengen von Raffinose und Rohrzucker, welche wenig oder keine störenden Beimengungen enthalten, Resultate giebt, welche auf ½ % genau sind.

Sind störende, vielleicht jetzt noch unbekannte Beimengungen dabei, so können die Differenzen etwas grösser werden. Ich

schliesse daher diese Bestimmungsmethode und muss es der Zeit und der Erfahrung überlassen, Verbesserungen derselben zu finden. Es ist die genaue Bestimmung der Raffinose eine der schwierigsten Aufgaben, welche gestellt werden können; auf die von mir beschriebene Weise und mit genauer Einhaltung der gegebenen Vorschriften wird man der Wahrheit sehr nahe kommen.

In ähnlicher Weise, wie nun Raffinose vermittelst ihrer Eigenschaft, bei der Oxydation mit Salpetersäure Schleimsäure zu bilden, quantitativ bestimmt ist, werden nun auch alle Kohlenhydrate, die ihr in dieser Eigenschaft gleichen, z. B. der Milchzucker, quantitativ bestimmt werden können. Es ist somit auch zur quantitativen Bestimmung der letzteren Körper ein wesentliches Hülfsmittel gefunden worden.

Die Resultate der vorstehenden Arbeit sind:

1. Die quantitative Bestimmung von Rohrzucker und Raffinose in Fabrikationsprodukten, in welchen nur diese beiden Kohlenhydrate allein oder mit ganz geringen Mengen anderer polarisirender Körper gemischt vorkommen, ist mit Hülfe der Polarisations- und Inversions-Methode, wie sie auf Seite 8 bis 16 beschrieben ist, und unter Anwendung meiner Formeln schnell und gut auszuführen.
2. Sind in den zu untersuchenden Produkten jedoch polarisirende andere Stoffe in grösseren Mengen neben Rohrzucker und Raffinose zugegen, so giebt die auf Seite 33 und 34 beschriebene Schleimsäure-Methode sichere Resultate über das quantitative Vorhandensein der Raffinose.

Anhang.

Rischbiet [1]) beschreibt in seiner Dissertation die von Rinne ausgeführten krystallogischen Messungen von Krystallen, welche sich in Tollens' Versuchen aus wässerigen Lösungen von bestimmtem Rohrzucker- und Raffinose-Gehalt gebildet hatten.

Diese Krystalle zeigten ein von reinen Rohrzuckerkrystallen verschiedenes Ansehen, indem dieselben, je mehr Raffinose in den betreffenden Lösungen vorhanden war, um so mehr der Krystallisation in spitzen Nadeln zuneigten.

Analysen dieser Krystalle waren damals nicht ausgeführt, und es blieb daher unbestimmt, ob diese eigenthümlichen Krystallformen durch einen Raffinosegehalt in den Krystallen selbst bedingt waren, oder ob nur die Gegenwart der Raffinose im Lösungsmittel den Habitus der Krystalle so modificirt hatte. Eine Analyse derselben war daher wünschenswerth.

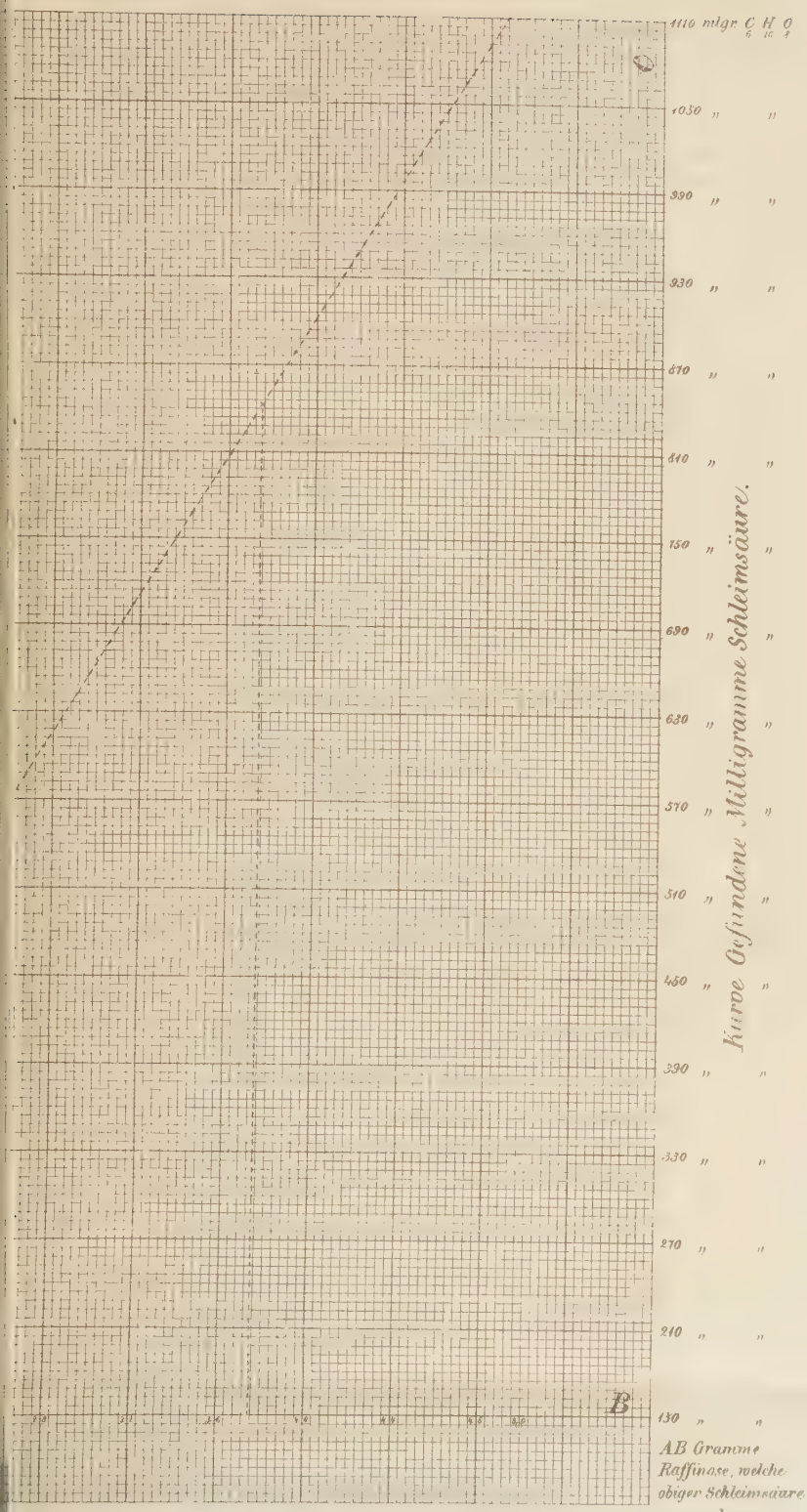
Zur Analyse waren die Krystalle aus den Syrupen herausgenommen und nach dem Abtropfen lange Zeit auf Tellern und Filtrirpapier bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet worden.

Die Analyse dieser Krystalle habe ich vermittelst der Polarisations- und Inversions-Methode auf Rohrzucker- und Raffinose-Gehalt ausgeführt; den Raffinosegehalt habe ich ausserdem zum Vergleich der Untersuchungsmethode noch vermittelst der Schleimsäuremethode geprüft.

An diesen Beispielen sieht man, dass beide Methoden bei Anwendung reiner Rohrzucker- und Raffinose-Krystalle gut übereinstimmende Resultate geben.

[1]) Dissertation, Göttingen 1885, S. 14 und 15.

Taf. II.



se bis 5 gr. Raffinose in 5 gr. Trockensubstanz.

Procent Raffinose entsprechend.

Die Resultate der Untersuchungen sind folgende:

Ursprünglicher Gehalt der Lösungen an Rohrzucker u. Raffinose	Gehalt der Krystalle an Rohrzucker und Raffinose		Schleimsäure-Methode
	Polarisations- und Inversions-Methode		
	% Rohrzucker	% Raffinose	% Raffinose
1) 100 gr. Rohrz. + 1 gr. Raffinose. Habitus wie Rohrzucker	99.62	0.32	0.25
2) 100 gr. Rohrz. + 3 gr. Raffinose	99.38	0.48	0.60
3) 100 gr. Rohrz. + 5 gr. Raffinose	99.34	0,83	0.80
4) 100 gr. Rohrz. + 12½ gr. Raffinose	95.32	4.35	4.61

Die Krystalle von Mischung 2—4 waren mehr und mehr in spitzen Formen ausgebildet.

Es ist somit der Beweis erbracht, dass in den spitzen Rohrzuckerkrystallen Raffinose vorhanden ist.

Mit Vergnügen ergreife ich die Gelegenheit, meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren resp. Docenten:

Degener, Herzfeld, Landolt-Berlin, *Baumann, Buchka, Gödeke, Hennebery, Hübner, Klein, v. Köhnen, Leuekart, Marmé, Viet. Meyer, Polstorff, Riecke, Tollens*-Göttingen, *O. Fischer, Hilger, Wiedemann*-Erlangen,

für die vielfache Förderung und Anregung, die ich hinsichtlich meiner Studien von denselben erhalten habe, meinen herzlichsten Dank zu sagen.